

DE2310463

Publication Title:

METHOD FOR THE CONTINUOUS THERMAL DECOMPOSITIONS OF
SYNTHETIC MACRO-MOLECULAR MATERIALS

Abstract:

Data supplied from the esp@cenet database - <http://ep.espacenet.com>

51

Int. Cl.:

B 29 c, 29/00

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.:

39 a2, 29/00

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 2 310 463

Aktenzeichen: P 23 10 463.4-16

Anmeldetag: 2. März 1973

Offenlegungstag: 19. September 1974

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Verfahren zur kontinuierlichen thermischen Zersetzung von synthetischen makromolekularen Materialien

61

Zusatz zu: —

52

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Japan Steel Works Ltd., Tokio

Vertreter gem. § 16 PatG: Hoffmann, E., Dr.-Ing.; Eitle, W., Dipl.-Ing.;
Hoffmann, K., Dipl.-Ing. Dr. rer. nat.; Patentanwälte,
8000 München

72

Als Erfinder benannt: Tokushige, Hiroyuki, Hiroshima; Kosaki, Akira; Sakai, Tadamoto;
Aki, Hiroshima (Japan)

Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

DT 2310463

DR. ING. E. HOFFMANN · DIPL. ING. W. EITLÉ · DR. RER. NAT. K. HOFFMANN
PATENTANWÄLTE

D-8000 MÜNCHEN 81 · ARABELLSTRASSE 4 · TELEFON (0811) 911087

2310463

23 486

JAPAN STEEL WORKS LTD.,
Tokyo/JAPAN

Verfahren zur kontinuierlichen thermischen
Zersetzung von synthetischen makromolekularen
Materialien

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen thermischen Zersetzung von synthetischen makromolekularen Materialien und insbesondere ein Verfahren zur kontinuierlichen thermischen Zersetzung von synthetischen makromolekularen Materialien, um die verdampften thermisch zersetzten Produkte mit niedrigem Molekulargewicht zu gewinnen, indem die synthetischen makromolekularen Materialien auf ihre thermische Zersetzungstemperatur erhitzt werden.

- 2 -

409838/0418

2310463

Als Systeme zur thermischen Zersetzung von synthetischen makromolekularen Materialien, um zu Produkten mit niedermolekularen Gewichten zu kommen, sind bislang absatzweise geführte und kontinuierlich geführte Systeme bekannt gewesen. Beiden Systemen haften jedoch gemeinsam die folgenden Probleme an:

- (1) Da die synthetischen makromolekularen Materialien eine schlechte thermische Leitfähigkeit besitzen, benötigt es eine lange Zeit, bis die thermische Zersetzungstemperatur erreicht wird, was dazu führt, daß die Prozesskapazität für die thermische Zersetzung im Vergleich zu den Dimensionen der Zersetzungs Vorrichtung nur gering ist;
- (2) Die meisten der synthetischen makromolekularen Materialien enthalten Substanzen, die nur schwer thermisch zersetzbar sind, z.B. anorganische Füllstoffe, etc., wobei darüber hinaus Kohlenstoffverbindungen als Rückstand der thermischen Zersetzung zurückbleiben. Diese Kohlenstoffrückstände haben die Neigung, an den Wänden der thermischen Zersetzungs Vorrichtung fest anzuhafte, und es ist in den meisten Fällen schwierig, diese kontinuierlich aus der Vorrichtung auszutragen;
- (3) Viele der synthetischen makromolekularen Materialien werden bei dem Erhitzungsprozess zu Schmelzen mit hoher Viskosität, so daß ihr Transport schwierig wird.

Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zur kontinuierlichen thermischen Zersetzung von synthetischen makromolekularen Materialien zu schaffen, bei welchem die oben beschriebenen den herkömmlichen Methoden eigenen Schwierigkeiten überwunden worden sind.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur kontinuierlichen thermischen Zersetzung von synthetischen makromolekularen Materialien

409838/0418

geht man so vor, daß man die synthetischen makromolekularen Materialien in den Zylinder eines Extruders eingibt, welcher eine Schnecke besitzt, welche die synthetischen makromolekularen Materialien Sch-erwirkungen unterwirft, knetet und transportiert, so daß sie durch die interne Wärme, welche durch die Scher- und Knetwirkung erzeugt wird, sowie durch die äußere Wärme, die durch die Wand des Zylinders, welcher durch eine äußere Wärmequelle beheizt wird, zugeführt wird, thermisch zersetzt werden, wodurch die verflüchtigten thermisch zersetzten Produkte durch ein oder mehrere Austragungsöffnungen, die in dem Zylinder des Extruders vorgesehen sind, zu der Kondensationseinrichtung abgegeben werden, um dort das Material zu gewinnen. Als Extruder kann eine Einschneckenmaschine oder eine Doppelschneckenmaschine jeder bekannten Konstruktion entweder für sich oder in Kombination verwendet werden, z.B. unter Verwendung einer Einschneckenmaschine und einer Doppelschneckenmaschine nacheinander geschaltet oder in Kombination mit einer anderen Vorrichtung.

Die Erfindung soll anhand der beigefügten Zeichnung näher erläutert werden. Diese beschreibt eine bevorzugte Vorrichtung für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens unter Verwendung eines Einschneckenextruders als Extruder.

Die zu behandelnden synthetischen makromolekularen Materialien werden in einen Fülltrichter 1 eingegeben. Die synthetischen makromolekularen Materialien, die auf diese Weise zugeführt werden, werden durch eine rotierende Schnecke 2 vorwärtsbefördert, um plastifiziert und thermisch zersetzt zu werden, durch die interne Wärme, welche durch die Scher- und Knetwirkung der Schnecke gebildet wird, sowie durch die äußere Wärme, welche durch die Wand des Zylinders 3 des Extruders zugeführt wird, welcher durch eine geeignete Erhitzungseinrichtung 12, 13, 14, beispielsweise elektrische Erhitzer, erhitzt wird. Eine Feuergefahr aufgrund des Rückstroms der thermisch zersetzten Produkte in Richtung auf

die Seite des Fülltrichters kann durch die abdichtende Wirkung der Schmelze während des Transportes verhindert werden. Demgemäß kann die Zufuhr der synthetischen makromolekularen Materialien in den Fülltrichter 1 nach allen bekannten Methoden geschehen. Im Falle, daß eine Variierung der Zuführung der synthetischen makromolekularen Materialien aufgrund einer Verbrückung der synthetischen makromolekularen Materialien in dem Fülltrichter 1 stattfindet, kann jedoch der Füllzustand des Zylinders 3 mit der Schmelze ungenügend sein, so daß es vorzuziehen ist, daß der Fülltrichter 1 so konstruiert ist, daß er durch Stickstoff ersetzt werden kann. Die Erhitzung des Zylinders 3 wird vorzugsweise getrennt an der Schmelzzone und an der thermischen Zersetzungszone durchgeführt, wobei die Temperatur, z.B. auf etwa 250 bzw. 500 bis 600°C eingestellt wird.

Produkte mit niedrigem Molekulargewicht, welche aus den erhitzten synthetischen makromolekularen Materialien verflüchtigt worden sind, werden durch Austragungsöffnungen 4 bis 7 in einen Kühler 7 geleitet, um dort kondensiert zu werden. Das Kondensat wird in dem Reservoir 11 angesammelt. Die Austragungsöffnungen sind in geeigneter Weise in dem Zylinder 3 über seine gesamte Länge von der Stelle vorgesehen, bei welcher die thermische Zersetzung beginnt, bis zum Vorderende des Zylinders 3. Wenn es gewünscht wird, das Produkt mit hohen Siedepunkten erneut in den Zylinder 3 zur weiteren thermischen Zersetzung zurückzuleiten, dann ist es vorzuziehen, eine der Austragungsöffnungen im rechten Winkel zu der Ausgangsposition der thermischen Zersetzung anzuordnen. Ferner kann bei der Kondensation der verflüchtigten Produkte, wenn die Temperatur des Kühlers richtig eingestellt ist oder eine vielstufige Destillationskolonne oder dergleichen als Kühler verwendet wird, die Raffinierung des thermischen Zersetzungsproduktes zur gleichen Zeit wie die thermische Zersetzung bewerkstelligt werden. Nicht kondensierte Bestandteile oder Gase werden in einem Tank 8 gelagert.

2310463

Obgleich auf der inneren Oberfläche des Zylinders die Bildung von Rückstandskohle stattfinden kann, wird doch die Haftung an der Oberfläche durch das Gewinde der Schnecke 3 verhindert. Um den gebildeten Rückstand sicher in einen Rückstandstank 9 einzuleiten, ist es jedoch erforderlich, daß die Schnecke 3 mit einem Gewinde versehen ist, welches sich bis zu ihrem Vorderende erstreckt, so daß sie in den Rückstandstank 9 vorspringt, welcher am Vorderende des Extruders direkt angeschlossen ist.

Ferner ist es in diesem Falle vorteilhaft, das Material bei hohen Temperaturen weiter thermisch zu zersetzen, welches in einem unvollständigen Zersetzungszustand als Ergebnis eines äußeren Erhitzens des Rückstandstanks zugeführt worden ist, wenn die Zuführungsmenge des Materials aus bestimmten Gründen oder im Falle, daß die Behandlung eines solchen Materials erfolgt, welches einen relativ langen Zeitraum zur thermischen Zersetzung bis zu einem gegebenen mittleren Molekulargewicht benötigt, über die thermische Zersetzungskapazität des Zylinders hinausgegangen ist.

In dem Falle, daß ein Teil des restlichen Kohlenstoffs an dem Strömungsdurchtritt der Schnecke haften kann, kann eine solche Neigung dadurch gemildert werden, daß von außen eine geringe Luftmenge in die thermische Zersetzungszone eingeführt wird, während das System in Betrieb ist. Auf diese Weise wird der zurückbleibende Kohlenstoff verhältnismäßig aktiv, wodurch die Haftung des zurückbleibenden Kohlenstoffs schwierig wird. In diesem Falle, wie ein Teil des Produkts verbrennt, trägt dies dazu bei, daß die Menge des äußeren Erhitzens vermindert wird. Ferner ist es als Mechanismus für die Zuführung des vollständigen zurückbleibenden Kohlenstoffs zweckmäßig, daß die gesamte Zylinder- oder thermische Zersetzungszone so konstruiert ist, daß eine Schnecke mit zwei eingreifenden Wellen verwendet wird.

Hierdurch wird fernerhin, da die gebildeten Produkte teilweise verbrennen, ein Beitrag zur Verminderung der Menge des äußeren

409838/0418

2310463

Erhitzens geleistet.

Es ist vorzuziehen, eine Doppelschnecke für den ganzen Extruder oder nur für die thermische Zersetzungszone zu verwenden, um den Rückstand perfekt zu beschicken.

Wenn eine Notwendigkeit stattgefunden hat, den rückständigen Kohlenstoff, der fest an dem Strömungsdurchtritt der Schnecke nach dem kontinuierlichen Betrieb haftet, perfekt zu entfernen, dann kann dies erzielt werden, indem die Zuführung der synthetischen makromolekularen Materialien unterbrochen wird und Luft in die thermische Zersetzungszone eingeführt wird, so daß der fest haftende Kohlenstoff in Kohlendioxid umgewandelt wird.

Bei der Erfindung ist es möglich, das mittlere Molekulargewicht der thermisch zersetzten Produkte zu kontrollieren, indem man das Vakuum in der thermischen Zersetzungszone mittels einer Vakuumpumpe so reguliert, welche an dem Ende des Kondensationsteils angeordnet ist. Dies ist besonders vorteilhaft zur Behandlung von willkürlich verteilten zersetzbaren synthetischen makromolekularen Materialien, z.B. Polyäthylen und dergleichen. Die Kontrolle des durchschnittlichen Molekulargewichts der thermisch zersetzten Produkte kann auch in der Weise durchgeführt werden, daß man die thermische Zersetzungstemperatur oder die Beschickungsgeschwindigkeit verändert, wobei ersteres möglich ist, indem man die äußere Erhitzungstemperatur des Zylinders durch Kontrolle der Erhitzer 12, 13, 14 verändert, während letzteres möglich ist, indem man die Drehzahl der Schnecke verändert.

Somit ist es gemäß der Erfindung möglich, selbst synthetische makromolekulare Materialien mit schlechter thermischer Leitfähigkeit zu schmelzen und rasch und gleichförmig thermisch zu zersetzen, und zwar durch die innere Wärme, welche durch die Scherwirkung gebildet wird, sowie zur gleichen Zeit durch die äußere Erhitzung. Es ist möglich, den Rückstand kontinuierlich entsprechend der Transportfähigkeit der Schnecke auszutragen.

409838/0418

2310463

Bei den synthetischen makromolekularen Materialien eines solchen willkürlich verteilten Typs wie Polyäthylen ist es gleichfalls gemäß der Erfindung möglich, den Grad der thermischen Zersetzung durch Kontrolle der Beschickungsgeschwindigkeit des Materials, der Temperatur und der thermischen Zersetzung und des Vakuums einzustellen. Es ist auch möglich, entsprechend den Zersetzungsbedingungen, niedermolekulare Produkte flüssiger oder wachsartiger Natur herzustellen.

Andererseits ist bei den synthetischen makromolekularen Materialien, die durch thermische Zersetzung leicht Monomere bilden können, die sekundäre Aktion zum Zeitpunkt der thermischen Zersetzung nur gering, so daß die Monomeren mit großer Ausbeute gewonnen werden können.

Die Erfindung wird in den Beispielen erläutert.

Beispiel 1:

Es wurde ein Versuch unter Verwendung einer Einschneckenmaschine mit einem Innendurchmesser von 40 mm durchgeführt.

Als Material wurde Polystyrol 525-51 (Warenzeichen von Mitsui Toatsu Chemical Inc.) als Polystyrol verwendet.

Thermische Zersetzung- temperatur (°C)	Vakuum- anzeige- druck mm Hg	Drehzahl der Schnecke (Upm)	Ausbeute- verhält- nis der flüssigen Produkte (%)	Styrolmenge in der Flüssig- keit (%)
500°C	-50 mmHg	30 Upm	96,7%	74,5%
"	-250	"	-	80,9
"	-500	"	96,0	79,0
600	Atmosphäre	40	97,0	72,8
"	-50 mmHg	"	100,0	77,3
"	-250	"	99,5	81,6
"	-500	"	98,0	79,4

2310463

Der größte Teil der gewonnenen flüssigen zersetzten Produkte bestand aus Styrol zusammen mit dem Dimeren, dem Trimeren sowie aus Toluol, Benzol und 3-Methylstyrol

In diesem Falle wurde überhaupt keine Bildung von rückständigem Kohlenstoff festgestellt. Der Anteil der gasförmigen zersetzten Produkte betrug etwa 0,5 bis 4,0%.

Beispiel 2:

Dieses Beispiel wurde unter Verwendung einer Einschneckenmaschine mit einem Innendurchmesser von 40 mm durchgeführt.

Als Material wurde hochschlagfestes Polystyrol 830-02 (Warenzeichen von Mitsui Toatsu Chemical Inc.) als schlagfestes Polystyrol verwendet.

Thermische Zersetzung- temperatur (°C)	Vakuum- anzei- ge- druck mm Hg	Drehzahl der Schnecke (Upm)	Ausbeute- verhält- nis der flüssigen Produkte (%)	Styrolmenge in der Flüssig- keit (%)
500°C	-50 mm Hg	30 Upm	97,1%	76,2%
"	-500	"	95,7	74,1
"	-650	"	95,7	79,5
600	Atmosphäre	60	78,0	89,3
"	-250	"	96,5	76,0
"	-500	"	97,9	78,6

Der größte Teil der flüssigen Produkte bestand aus Styrol. Der Anteil der gasförmigen Produkte war etwas größer als im Falle des allgemeinen Polystyrols und entflammbar. Der Anteil des thermisch zersetzten rückständigen Kohlenstoffs betrug 1 bis 2%. Das meiste davon wurde aus dem Rückstandtank gewonnen. Eine geringe Menge des Kohlenstoffs wurde jedoch auch in dem Strömungsdurchtritt der Schnecke festgestellt.

2310463

Beispiel 3:

Dies Experiment wurde unter Verwendung einer Einschneckenmaschine mit einem Innendurchmesser von 40 mm durchgeführt.

Als Material wurde Cyco -Lack T1100 (Warenzeichen von Ube Cycom Co., Ltd.) verwendet. Dieses war ein Copolymerisat aus Acrylnitril, Butadien und Styrol.

Thermische Zersetzung- temperatur (°C)	Vakuum- anzeige- druck mm Hg	Drehzahl der Schnecke (Upm)	Ausbeute- verhält- nis der flüssigen Produkte (%)	Styrolmenge in der Flüs- sigkeit (%)
500°C	-100 mm Hg	50 Upm	67,8%	51%
600	"	"	88,8	44

Die flüssigen Produkte enthielten eine relativ große Menge von Styrol. Es wurden aber auch Acrylnitril, Toluol, 1-Methylstyrol etc., festgestellt. Ferner wurde in den gasförmigen Produkten die Existenz von Ammoniak nicht festgestellt. Obgleich die thermische Zersetzungstemperatur mit der Materialzuführungs-Geschwindigkeit (d.h. der Umdrehungsgeschwindigkeit der Schnecke) nicht im Gleichgewicht war, war die thermische Zersetzung in dem Extruder nicht vollständig, so daß unvollständig thermisch zersetzten Produkte in den Rückstandstank eingeleitet wurden. Die thermische Zersetzung wurde vervollständigt, indem der Rückstandstank erhitzt wurde.

Beispiel 4:

Dieses Experiment wurde unter Verwendung einer Einschneckenmaschine mit einem Innendurchmesser von 40 mm durchgeführt.

Als Material wurde Shinko-Lack ABS (Warenzeichen von Mitsubishi Rayon Co., Ltd.) als Polymethylmethacrylat verwendet.

2310463

Thermische Zersetzungs- temperatur (°C)	Vakuum- anzeige- druck mm Hg	Drehzahl der Schnecke (Upm)	Ausbeute- verhältnis der flüssigen Produkte (%)
500°C	-100 mm Hg	50 Upm	99,6%
"	-250	"	97,0

Mehr als 95% der flüssigen Produkte bestanden aus Methylmethacrylat-Monomeren.

Ferner wurde in diesem Falle überhaupt keine Bildung von Kohlenstoff nach der thermischen Zersetzung festgestellt.

Beispiel 5:

Dieses Experiment wurde unter Verwendung einer Einschneckenmaschine mit einem Innendurchmesser von 40 mm durchgeführt.

Als Material wurde Polypropylen F600 (Warenzeichen von Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.) als Polypropylen verwendet.

Thermische Zersetzungs- temperatur (°C)	Vakuum- anzeige- druck mm Hg	Drehzahl der Schnecke (Upm)	Ausbeute- verhältnis der flüs- sigen Pro- dukte (%)	Eigenschaften der Produkte
600°C	Atmosphäre	40 Upm	70,0%	flüssig bei Raumtemperatur
"	-100 mm Hg	"	68,5	"
"	-250	50	72,5	fettartig bei Raumtemperatur

Die thermisch zersetzten Produkte variierten von einer flüssigen Substanz mit niedriger Viskosität bei Raumtemperatur bis zu einer fettartigen Substanz, und zwar entsprechend den Zersetzungsbedingungen.

2310463

Die gasförmigen Produkte wurden in einer Menge von 20% oder darüber erhalten. Ihre Eigenschaften entsprachen denjenigen von LPG. Ferner wurde bei diesem Versuch kein Kohlenstoff festgestellt, welcher durch die thermische Zersetzung gebildet worden war.

Beispiel 6:

Dieser Versuch wurde unter Verwendung einer Einschneckenmaschine mit einem Innendurchmesser von 40 mm durchgeführt. Als Material wurde Mirason Neo 23H (Warenzeichen von Mitsui Porichemical Industries, Ltd.) als Polyäthylen verwendet.

Thermische Zersetzungs- temperatur (°C)	Vakuum- anzeige- druck mm Hg	Drehzahl der Schnecke (Upm)	Ausbeute- verhältnis der flüs- sigen Pro- dukte (%)	Eigenschaften der Produkte
600°C	Atmosphäre	20 Upm	66,0%	flüssig bei Raumtemperatur
"	"	40	76,0	"
"	-100 mm Hg	"	80,0	fettartig bei Raumtemperatur

Die thermisch zersetzten Produkte, die erhalten wurden, variierten entsprechend den Zersetzungsbedingungen von einer flüssigkeitsartigen Substanz mit niedriger Viskosität bei Raumtemperatur bis zu einer fettartigen oder wachsartigen Substanz.

Die Analyse der thermisch zersetzten Produkte durch Gaschromatographie zeigte Kohlenwasserstoffe mit Kohlenstoffzahlen von 5 bis etwa 35.

Die Zersetzungsbedingungen beeinflussten erheblich die mittlere Kohlenstoffzahl anstelle des Bereiches der Verteilung des Kohlenstoffs. Die gasförmigen Produkte waren entflammbare Gase, die hauptsächlich aus Äthylen und Propylen bestanden.

2310463

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur kontinuierlichen thermischen Zersetzung von synthetischen makromolekularen Materialien, dadurch gekennzeichnet, daß man die synthetischen hochmolekularen Materialien in einen Extruder einleitet, welcher die Fähigkeit hat, die synthetischen hochmolekularen Materialien einer Scher- und Knetwirkung zu unterwerfen, die synthetischen hochmolekularen Materialien in dem Extruder unter kontinuierlichem Kneten transportiert, die synthetischen hochmolekularen Materialien in dem Zylinder des Extruders kontinuierlich thermisch zersetzt, thermisch zersetzte verflüchtigte Produkte durch ein oder mehrere Austragungsöffnungen austrägt, welche in dem Zylinder des Extruders vorgesehen sind, die thermisch zersetzten verflüchtigten Produkte in eine Kondensationseinrichtung einleitet, welche direkt an die Austragungsöffnungen angeschlossen ist und daß man die thermisch zersetzten verflüchtigten Produkte in der Kondensationseinrichtung als Produkte mit niedrigen Molekulargewichten kondensiert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das durchschnittliche Molekulargewicht der thermisch zersetzten Produkte, die gewonnen werden sollen, durch Kontrolle des Vakuums in der Kondensationseinrichtung kontrolliert.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man den Rückstand der synthetischen makromolekularen Materialien, die in dem Zylinder des Extruders nicht zersetzt worden sind, am Austragungsende des Extruders durch die Schnecke des Extruders in eine Rückstandsaufnahmeeinrichtung austrägt, welche direkt an das Ende angeschlossen ist,

wobei die Schnecke ein oder mehrere Gewinde aufweist, welche in die Rückstandsaufnahmeeinrichtung vorspringen.

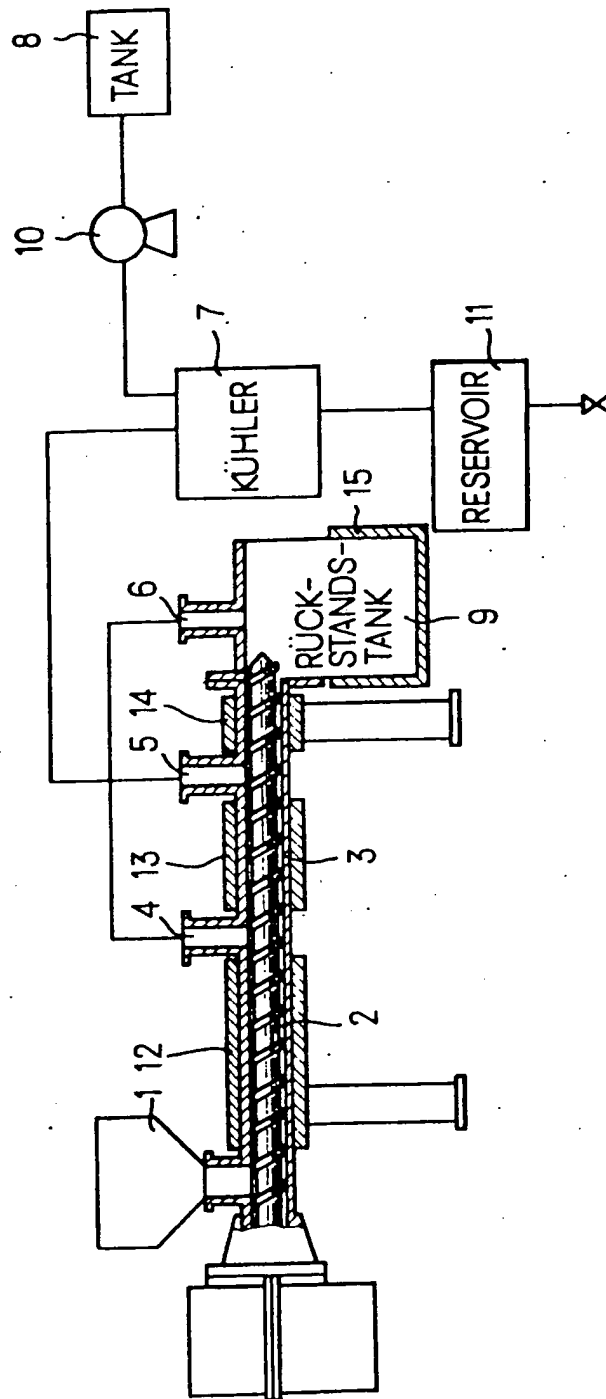
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die synthetischen makromolekularen Materialien im Inneren des Zylinders des Extruders sowie im Inneren der Rückstandsaufnahmeeinrichtung durch Erhitzen thermisch zersetzt.

7
Leerseite

eingetragen am 21.3.43

15.

2310463



409838/0418

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.